

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS


PCT

REC'D 21 JUN 2006

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

PCT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts O.Z. 6322-WO | WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416 | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP2005/050344 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 27.01.2005 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 09.03.2004 |
| Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C07C209/62 C07C211/35 C07C211/36 C07C211/50 | | |
| Anmelder DEGUSSA AG et al. | | |
| <p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 12 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enhalten, nur in elektronischer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p> | | |
| <p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Berichts</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p> | | |
| Datum der Einreichung des Antrags 13.09.2005 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 20.06.2006 | |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Kiernan, A Tel. +49 89 2399-8033 | |



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/050344

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde.
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 a) und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4 a))
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 a) und/oder 55.3 a))

2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt)*:

Beschreibung, Seiten

1-8

eingegangen am 25.04.2006 mit Schreiben vom 21.04.2006

Ansprüche, Nr.

1-20

eingegangen am 25.04.2006 mit Schreiben vom 21.04.2006

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/050344

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | |
|--------------------------------|---------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-20 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-20 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-20 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- D1: XP002331591 (Smith, P.A.S., J. Am. Chem. Soc., Bd. 76 (1954), S. 436-441)
D2: XP002331592 (Smith, P.A.S. et al., J. Am. Chem. Soc., Bd. 80 (1958), S. 4647-4654)
D3: US-A-4 927 969
D4: XP002008674 (Moeller, F., Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. B-XI/1 (1957), S. 948-954)
D5: US-A-2 938 892
D6: US-A-2 941 983

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Carbodiimid-Gruppen enthaltenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser.

Neuheit

D1 offenbart die Herstellung von 1-Aminophenanthren durch säurekatalysierte Hydrolyse von N-phenyl-N'-(1-phenanthryl)-carbodiimid (siehe D1, Seite 440, Spalte 1, letzter Abschnitt - Spalte 2, erster Abschnitt).

In D2 wird die Identifizierung der auf Seite 4647, Spalte 1 aufgeführten Carbodiimide durch Hydrolyse zu den entsprechenden Harnstoffderivaten, gefolgt von einer Hydrolyse zu den Aminen, beschrieben (siehe D2, Seite 4648, Spalte 1, Zeilen 8-10).

Die in D1 und D2 beschriebenen Verfahren unterscheiden sich von dem vorliegend beanspruchten Verfahren darin, dass lediglich eine Carbodiimid-Gruppe zu einer Amino-Gruppe umgesetzt wird. Die Entfernung des entstehenden CO₂ mit einem Strip-Gas wird ebenfalls nicht beschrieben.

Die Herstellung von Di- oder Polyaminen oder die Verwendung von Strip-Gas ist auch in D3-D6 nicht offenbart.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-20 scheint daher neu zu sein gegenüber dem zur Verfügung stehenden Stand der Technik.

Erfinderische Tätigkeit

Es ist allgemein bekannt, dass Carbodiimide mit Wasser reagieren (siehe beispielsweise D5, Spalte 2, 2. Abschnitt). Dies geschieht bei allen gängigen mit Carbodiimid (z.B. DCC) als Entwässerungsreagenz durchgeführten Reaktionen.

Es ist ferner bekannt, dass Carbodiimidgruppen enthaltende Verbindungen mit Wasser zu den entsprechenden Aminverbindungen hydrolysiert werden können (siehe beispielsweise D1, Seite 438, Spalte 1 und Seite 440, Spalte 1-2).

Die Carbodiimide reagieren mit Wasser entweder in zwei Schritten zunächst zu Harnstoffderivaten, gefolgt von einer weiteren Hydrolyse zum Amin (siehe D1, Seite 438, Spalte 1; D2, Seite 4648, Spalte 1, Zeilen 8-10; D5, Spalte 2, Absatz 2), oder aber direkt in einem Schritt vom Carbodiimid zum Amin (siehe D1, Seite 440, der die Spalten 1 und 2 überbrückende Abschnitt).

D1 wird als nächstliegender Stand der Technik angesehen.

Die zu lösende Aufgabe kann darin gesehen werden, ein verbessertes einstufiges Verfahren zur Herstellung von Aminen ausgehend von Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen zur Verfügung zu stellen.

Als Lösung wird vorgeschlagen, die aus D1 bekannte Hydrolyse eines Monocarbodiimids zum Monoamin auf die Herstellung von Di- bzw. Polyaminen zu übertragen und zudem das Verfahren durch die Verwendung eines Strip-Gases zur Entfernung des entstehenden Kohlendioxids zu optimieren.

Ein Vergleich der Versuche 2 (kein Strip-Gas) und 3 (mit Strip-Gas) in vorliegender Anmeldung zeigt, dass die Verwendung von Strip-Gas zu einer erheblichen Ausbeuteerhöhung führt (Beispiel 2: 62%; Beispiel 3: 83%).

Da der Fachmann zudem keinen Anreiz im Stand der Technik finden konnte, die bekannte Reaktion der Hydrolyse von Carbodiimiden zu Aminen zur Herstellung von Di- oder Polyaminen zu nutzen, wird der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche 1-20 als erfinderisch angesehen.

Industrielle Anwendbarkeit

Gegen die industrielle Anwendbarkeit bestehen keine Bedenken.

Bemerkung:

Beispiel 3 scheint nicht unter die vorliegenden Ansprüche zu fallen, da Cyclohexylamin, also kein Di- oder Polyamin, hergestellt wird. Dieses Beispiel wurde nicht als Vergleichsbeispiel gekennzeichnet und macht damit den Schutzbereich der Ansprüche unklar (Artikel 6 PCT).

Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser

Die Erfindung betrifft ein ein- oder mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen und gegebenenfalls auch andere Gruppen der Isocyanatchemie aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser.

Mono-, Di- und/oder Polyamine eignen sich z. B. als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsverbindungen, als Ausgangsstoffe in Polykondensationsverfahren oder zur Herstellung von Di- oder Polyisocyanat-Verbindungen. Aliphatische Amine lassen sich durch Umsetzung von Alkylhalogeniden oder Alkoholen mit NH_3 (Ammonolyse), durch so genannte reduktive Aminierung von Ketonen oder Aldehyden, durch Aminoalkylierung (insbesondere Mannich-Reaktion), Reduktion von Amiden mit Lithiumaluminiumhydrid, katalytische Hydrierung von Nitrilen, Reduktion von Oximen mit Diboran oder von Aziden mit LiAlH_4 sowie durch Hofmannschen Abbau, Curtius-Umlagerung, Ritter-Reaktion, Schmidt-Reaktion oder Gabriel-Synthese gewinnen. Die aromatischen Amine sind durch Reduktion der leicht herstellbaren Nitro-Verbindungen gut zugänglich (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, 7th Edition Release 2003). Daneben lassen sich Mono-, Di- und/oder Polyamine auch durch saure oder alkalische, hydrolytische Spaltung von Urethanen, Isocyanaten und Harnstoffen synthetisieren [Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1957), 11/I, 948 ff.].

(Poly-)Carbodiimide sind bekannt und können z. B. gezielt aus substituierten Harnstoffen, Thioharnstoffen, Carbamidsäureestern, Cyanamiden, Isocyanaten, Isothiocyanaten oder anderen Carbodiimiden hergestellt werden [Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1987), E20/II, 1752; Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1983), E4, 888]. Aufgrund ihrer Reaktivität werden (Poly-)Carbodiimide z. B. als Stabilisatoren und Promotoren in der Polymerchemie oder zur Aktivierung von Carbonsäuren in der Peptidsynthese eingesetzt. Die Reaktionen von (Poly-)Carbodiimiden mit Nukleophilen, wie z. B. Wasser, Alkoholen und Carbonsäuren, sind literaturbekannt und liefern die

entsprechenden (Poly-)Harnstoffe, (Poly-)Isoharnstoffe und (Poly-)Acylharnstoffe [Wagner et al., Angew. Chem. (1981), 93, 855-866; Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York (1987), E20/II, 1756]. Gerade die Addition von Wasser an (Poly-)Carbodiimide wurde eingehend untersucht und liefert in
5 jedem Fall den entsprechenden Harnstoff [US 2 938 892; DE 29 41 253; Lewis et al., Chem. Eur. (2002), 8, 1934; Tordini et al., J. Phys. Chem. A (2003), 107, 1188; Kurzer et al., Chem. Rev. (1967), 67, 107].

Bis zum jetzigen Zeitpunkt war kein Verfahren zur direkten Umsetzung von
10 Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen in die entsprechenden Amine bekannt. Aufgabe war es daher, ein solches Verfahren zu finden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Amine direkt, ohne Isolierung der als Zwischenprodukt auftretenden Harnstoffe, aus den entsprechenden (Poly-)Carbodiimid
15 aufweisenden Verbindungen hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein einstufiges, kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser, wobei das entstehende
20 Kohlendioxid aus dem Reaktionsgemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich, unter Verwendung eines Strip-Gases entfernt wird.

Das Verfahren zur Herstellung von Mono-, Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen und gegebenenfalls auch andere Gruppen der Isocyanatchemie aufweisende Verbindungen
25 durch Hydrolyse erfolgt dadurch, dass (Poly-)Carbodiimide mit Wasser, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines sauren oder basischen Katalysators und/oder gegebenenfalls eines Lösemittels, umgesetzt werden.

Als Carbodiimidgruppen aufweisende Verbindungen werden bevorzugt mit Gruppen der
30 Isocyanatchemie modifizierte (Poly-)Carbodiimide eingesetzt, wie z.B. mit Urethan-, Isocyanat-, Amin-, Amid-, (Iso-)Harnstoff-, Biuret-, Isocyanurat-, Uretidion-, Guanidin-,

Formamidin-, Oxamidin-, Imidazolin-, Uretonimin- und/oder Allophanat-Gruppen modifizierte aromatische, cycloaliphatische, (cyclo)aliphatische oder aliphatische (Poly-)Carbodiimide.

- 5 Bevorzugt werden die (Poly-)Carbodiimide eingesetzt, die aus (Poly-)Isocyanaten, (Poly-)Isocyanat-Derivaten oder (Poly-)Isocyanat-Homologen mit aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen hergestellt werden. Besonders bevorzugt werden die (Poly-)Carbodiimide eingesetzt, die aus den Polyisocyanaten, ausgewählt aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,12-Diisocyanatododecan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), 10 Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H12MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl)-benzol (XDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI), 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDI) und ggf. Isomeren, höheren Homologen bzw. technischen Gemischen der einzelnen 15 Polyisocyanate, hergestellt werden.

Bevorzugt werden aus den oben genannten Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen Polyamine, ausgewählt aus 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Diaminododecan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1-Amino-5-aminomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDA), Bis- 20 (4-aminocyclohexyl)-methan (H12MDA), 1,3-Bis-(1-amino-1-methyl)-benzol (XDA), 1,3-Bis-(1-amino-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDA), 2,4-Diaminotoluol (TDA), Bis-(4-aminophenyl)-methan (MDA), 1,6-Diamino-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDA) und ggf. Isomere, höhere Homologe bzw. technischen Gemische der einzelnen Polyamine, hergestellt.

- 25 Das Verfahren wird bevorzugt so durchgeführt, dass die Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen mit einer Menge an Wasser, die mindestens für die Hydrolyse der Carbodiimidbindungen und der gegebenenfalls mit umzusetzenden Gruppen der Isocyanatchemie ausreichend ist, bei einer Temperatur von 0 bis 400 °C und einem Druck von 0 bis 500 bar umgesetzt werden. Die gebildeten Mono-, Di- und/oder Polyamine werden 30 durch geeignete Trennverfahren, wie Destillation, Kristallisation, Extraktion, Sorption, Permeation, Phasentrennung oder Kombinationen aus den genannten, isoliert. Die Umsetzung

kann mit einem sauren oder basischen, heterogenen oder homogenen Katalysator sowie gegebenenfalls mit einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch oder beidem erfolgen.

Die für die stöchiometrische Umsetzung benötigte Wassermenge beträgt mindestens 2 Mol
5 Wasser pro Mol Carbodiimidgruppe und eine entsprechende Menge für die Umsetzung der gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Gruppen der Isocyanatchemie. Grundsätzlich ist die verwendete Wassermenge nicht limitiert. Bevorzugt wird jedoch die 2- bis 100-fache, besonders bevorzugt die 5- bis 80-fache, ganz besonders bevorzugt die 10-fache stöchiometrische Wassermenge eingesetzt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne oder mit Lösemittel oder Lösemittelgemischen durchgeführt werden. Als Lösemittel können alle gängigen Lösemittel eingesetzt werden, bevorzugt werden Alkohole eingesetzt, besonders bevorzugt solche Alkohole, die bei der Hydrolyse von gegebenenfalls mit enthaltenen Urethangruppen gebildet werden. Das
15 Lösemittel kann in jedem Mengenverhältnis eingesetzt werden, bevorzugt jedoch in einer ausreichenden Menge, damit das Reaktionsgemisch unter den gegebenen Reaktionsbedingungen einphasig vorliegt. Es ist allerdings auch möglich, die Umsetzung in einem zwei- oder mehrphasigen Gemisch durchzuführen und somit die anschließende Aufreinigung zu vereinfachen.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Temperaturen von 0 bis 400 °C, bevorzugt bei 150 bis 300 °C, durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem Druck von 0 bis 500 bar, bevorzugt bei 20
25 bis 150 bar, durchgeführt werden. Besonders bevorzugt wird bei dem sich einstellenden Dampfdruck der Reaktionsmischung bei Reaktionstemperatur gearbeitet, welcher stark von der Zusammensetzung abhängt.

Das Einsetzen der Reaktion ist durch die Abspaltung von Kohlendioxid zu erkennen. Es ist
30 günstig, das bei der Reaktion entstehende Kohlendioxid aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, damit dieses nicht für Nebenreaktionen (z. B. Carbaminsäure- bzw. Salzbildung)

zur Verfügung steht. Diese Kohlendioxid-Ausschleusung aus dem Reaktionsgemisch wird kontinuierlich oder diskontinuierlich und unter Verwendung eines Strip-Gases wie z. B. Stickstoff durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in allen gängigen Reaktorsystemen, wie z. B. in Rührkesselreaktoren, Strömungsrohrreaktoren, Wirbelschichtreaktoren, Festbettreaktoren, Blasensäulen, Reaktivdestillationsreaktoren, Mikroreaktoren oder Kombinationen oder Kaskaden der genannten Reaktoren, erfolgen. Das Verfahren kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. In einem mehrstufigen Verfahren werden Druck und Temperatur bzw. die Wasser- und/oder Katalysatormenge in den einzelnen Verfahrensschritten derart gewählt, dass das Verfahren in der ersten Stufe vom Carbodiimid bis zum Harnstoff und in der zweiten Stufe bis zum Amin durchgeführt wird. Dabei ist eine Isolierung und/oder Aufreinigung der Intermediate nicht notwendig.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens, ohne das dieses darauf beschränkt ist.

Beispiel 1 (Vergleich)

Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid zu Cyclohexylamin

500 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in einem Autoklaven auf 190 °C aufgeheizt. Anschließend werden unter Rühren aus einer auf 190 °C temperierten Vorlage 900 g Wasser zugegeben. Dabei stellt sich im Autoklaven der Dampfdruck der Reaktionsmischung ein. Während der Reaktion steigt der Druck aufgrund der Kohlendioxid-Entwicklung weiter an. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Insgesamt werden 178 g Cyclohexylamin gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 37 %, bezogen auf das eingesetzte Dicyclohexylcarbodiimid, entspricht.

Beispiel 2 (Vergleich)

Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid zu Cyclohexylamin

500 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in einem Autoklaven auf 190 °C aufgeheizt. Anschließend werden unter Rühren aus einer auf 190 °C temperierten Vorlage 900 g einer

- wässrigen, 0,25-molaren Natriumhydroxidlösung zugegeben. Dabei stellt sich im Autoklaven der Dampfdruck der Reaktionsmischung ein. Während der Reaktion steigt der Druck aufgrund der Kohlendioxid-Entwicklung weiter an. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Insgesamt werden
- 5 298 g Cyclohexylamin gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 62 %, bezogen auf das eingesetzte Dicyclohexylcarbodiimid, entspricht.

Beispiel 3

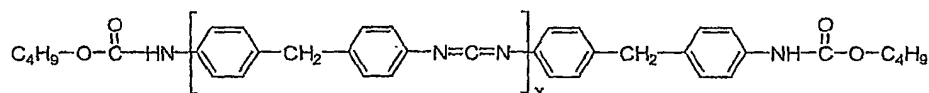
Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid zu Cyclohexylamin

- 10 Die Durchführung des Experiments erfolgt analog zum Beispiel 2, jedoch wird der Druck im Autoklaven mit Stickstoff auf 55 bar eingestellt und während der gesamten Reaktion ein Stickstoffstrom von 50 g/h durch die Reaktionsmischung geleitet, um das entstehende Kohlendioxid kontinuierlich zu entfernen.

- Insgesamt werden 399 g Cyclohexylamin gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von
- 15 83 %, bezogen auf das eingesetzte Dicyclohexylcarbodiimid, entspricht.

Beispiel 4

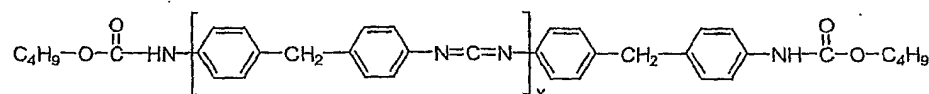
Umsetzung von



- 20 mit $x = 4,7$

zu Diaminodiphenylmethan

Das Edukt mit der Zusammensetzung



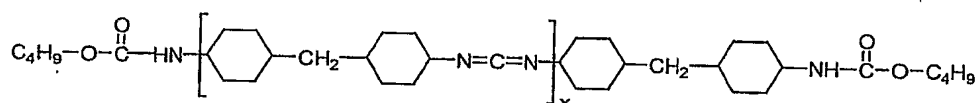
- 25 mit $x = 4,7$

wird nach US 2 941 983 aus Diisocyanatodiphenylmethan und n-Butanol hergestellt ($x = 4,7$; aus Carbodiimidgehalt und mittlerer Molmasse berechnet). 50 g dieses Polycarbodiimids

werden mit 400 g n-Butanol in einem Autoklaven auf 230 °C aufgeheizt. Anschließend werden unter Rühren aus einer auf 230 °C temperierten Vorlage 100 g einer wässrigen, 0,25-molaren Natriumhydroxidlösung zugegeben und der Druck mit Stickstoff auf 55 bar eingestellt. Während der Reaktion wird ein Stickstoffstrom von 30 g/h durch die Reaktionsmischung geleitet, um das entstehende Kohlendioxid kontinuierlich zu entfernen. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Insgesamt werden 33 g Diaminodiphenylmethan gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 81 %, bezogen auf das eingesetzte Polycarbodiimid, entspricht.

Beispiel 5

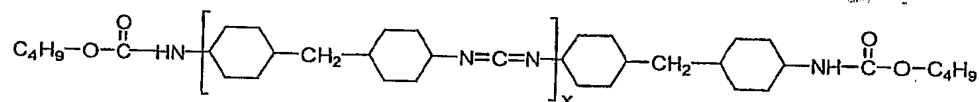
Umsetzung von



mit $x = 1,1$

15 zu Diaminodicyclohexylmethan

Das Edukt mit der Zusammensetzung



mit $x = 1,1$

20 wird analog zu Beispiel 4 aus Diisocyanatodicyclohexylmethan und n-Butanol hergestellt ($x = 1,1$; aus Carbodiimidgehalt und mittlerer Molmasse berechnet). 50 g dieses Polycarbodiimids werden mit 400 g n-Butanol in einem Autoklaven auf 230 °C aufgeheizt. Anschließend werden unter Rühren aus einer auf 230 °C temperierten Vorlage 100 g einer wässrigen, 0,25-molaren Natriumhydroxidlösung zugegeben und der Druck mit Stickstoff auf 55 bar eingestellt. Während der Reaktion wird ein Stickstoffstrom von 30 g/h durch die Reaktionsmischung geleitet, um das entstehende Kohlendioxid kontinuierlich zu entfernen. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird der Versuch beendet und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Insgesamt werden 28 g Diaminodicyclohexylmethan

gefunden, was einer theoretischen Ausbeute von 87 %, bezogen auf das eingesetzte Polycarbodiimid, entspricht.

Patentansprüche:

1. Einstufiges, kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Di- und/oder Polyaminen aus Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen durch Hydrolyse mit Wasser, wobei das entstehende Kohlendioxid aus dem Reaktionsgemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich, unter Verwendung eines Strip-Gases entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbodiimidgruppen aufweisende Verbindungen (Poly-)Carbodiimide eingesetzt werden, die aus (Poly-)Isocyanaten, (Poly-)Isocyanat-Derivaten oder (Poly-)Isocyanat-Homologen mit aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen hergestellt werden.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Carbodiimidgruppen aufweisenden Verbindungen (Poly-)Carbodiimide eingesetzt werden, die aus den Polyisocyanaten, ausgewählt aus 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1,12-Diisocyanatododecan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H12MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl)-benzol (XDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI), 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDI) bzw. deren Isomeren, höheren Homologen und/oder technischen Gemischen der einzelnen Polyisocyanate, hergestellt werden.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mit Gruppen der Isocyanatchemie modifizierte (Poly-)Carbodiimide eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass mit Gruppen der Isocyanatchemie modifizierte (Poly-)Carbodiimide eingesetzt werden, ausgewählt aus mit Urethan-, Isocyanat-, Amin-, Amid-, (Iso-)Harnstoff-, Biuret-, Isocyanurat-, Uretdion-, Guanidin-, Formamidin-, Oxamidin-, Imidazolin-, Uretonimin- und/oder Allophanat-Gruppen modifizierte aromatische, cycloaliphatische, (cyclo)aliphatische oder aliphatische (Poly-)Carbodiimide.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass mit einer Menge an Wasser, die mindestens für die Hydrolyse der Carbodiimidbindungen und der gegebenenfalls mit umzusetzenden Gruppen der Isocyanatchemie ausreichend ist, umgesetzt wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingesetzte Wassermenge mindestens 2 Mol Wasser pro Mol Carbodiimidgruppe und eine entsprechende Menge für die Umsetzung der gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Gruppen der Isocyanatchemie beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingesetzte Wassermenge die 5- bis 100fache stöchiometrische Menge, bevorzugt die 5- bis 80fache, besonders bevorzugt die 10fache stöchiometrische Menge, bezogen auf die zur Umsetzung der Carbodiimidgruppen und der gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Gruppen der Isocyanatchemie benötigten stöchiometrischen Wassermenge, beträgt.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass mit einem sauren oder basischen, heterogenen oder homogenen Katalysator oder Mischungen aus sauren oder basischen, heterogenen oder homogenen Katalysatoren

umgesetzt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass bei einer Temperatur von 0 bis 400 °C umgesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren bei Temperaturen von 150 bis 300 °C durchgeführt wird.
- 10 12. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei einem Druck von 0 bis 500 bar umgesetzt wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren bei einem Druck von 20 bis 150 bar durchgeführt wird.
- 20 14. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die gebildeten Mono-, Di- und/oder Polyamine durch Trennverfahren ausgewählt aus
Destillation, Kristallisation, Extraktion, Sorption, Permeation, Phasentrennung oder
Kombinationen dieser aufgearbeitet werden.
- 25 15. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass mit oder ohne Lösemittel umgesetzt wird.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Lösemittel oder Lösemittelgemisch Alkohole eingesetzt werden, bevorzugt

solche Alkohole, die bei der Hydrolyse von gegebenenfalls mit enthaltenen Urethangruppen gebildet werden.

17. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

5 dadurch gekennzeichnet,
dass bei dem sich einstellenden Dampfdruck der Reaktionsmischung bei Reaktionstemperatur gearbeitet wird.

18. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

10 dadurch gekennzeichnet,
dass das bei dem Verfahren entstehende Kohlendioxid aus dem Reaktionsgemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich, unter Verwendung von Stickstoff entfernt wird.

19. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

15 dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich in Reaktorsystemen, ausgewählt aus Rührkesselreaktoren, Strömungsrohrreaktoren, Wirbelschicht-Reaktoren, Festbettreaktoren, Blasensäulen, Reaktivdestillationsreaktoren, Mikroreaktoren oder Kombinationen oder Kaskaden der genannten Reaktoren, durchgeführt wird.

20

20. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

 dadurch gekennzeichnet,
dass Polyamine, ausgewählt aus 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Diaminododecan, 1,4-Diaminocyclohexan, 1-Amino-5-aminomethyl-3,3,5-trimethyl-
25 cyclohexan (IPDA), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (H12MDA), 1,3-Bis-(1-amino-1-methyl)-benzol (XDA), 1,3-Bis-(1-amino-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDA), 2,4-Diaminotoluol (TDA), Bis-(4-aminophenyl)-methan (MDA), 1,6-Diamino-2,2,4(2,4,4)-trimethylhexan (TMDA) und ggf. Isomere, höhere Homologe bzw. technischen Gemische der einzelnen Polyamine, hergestellt werden.

30